(54) COUPLER COMPOSITION AND (11) 3-76682 (A) (43) 2.4.1991

PLER SHEET

(21) Appl. No. 64-213271 (22) 18.8.1989

(71) BROTHER IND LTD (72) SHUNICHI HIGASHIYAMA

(51) Int. Cl5. B41M5/155

PURPOSE: To reduce cost and to enhance working safety and water resistance by containing metal aromatic carboxylate, a polymer binder and a aldehydes.

CONSTITUTION: At least one component among substituted phenols, diphenols, polymers of phenols and formaldehyde and metal aromatic caboxylate, a polymer binder having a hydroxy group and aldehydes having two or more aldehyde groups in one molecule are contained in a coupler composition. As substituted phenols and diphenols, p-alkylphenols and p-cycloakylphenols are designated. By this method, cost in reduced and working safety and water resistance are enhanced.

(54) COUPLER MEDIUM

(11) 3-76683 (A) (43) 2.4.1991

(21) Appl. No. 64-213281 (22) 18.8.1989

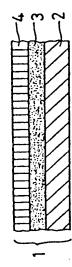
(71) BROTHER IND LTD (72) KEIKO SUZUKI(1)

(51) Int. Cl⁵. B41M5/155,G03F7/004

PURPOSE: To simply, rapidly and certainly form a coupler image on the surface of an image receiving material such as plain paper by successively forming

a thermoplastic resin layer and a coupler layer on a base sheet.

CONSTITUTION: A coupler medium 1 has a base sheet 2, the thermoplastic resin layer provided to at least one surface of the base sheet 2 and the coupler layer 4 provided to the upper surface of said thermoplastic resin layer 3 and reacting with at least a dye precursor to form a color. That is, an image is formed on the coupler medium 1, for example, by imagewise exposing a sheet supporting photo-setting microcapsules including the dye precursor and superposing said sheet on the coupler medium 1 to press the same. Next, when the coupler medium is superposed on an image receiving material to be pressed thereto under heating, the thermoplastic resin layer is melted to bond the coupler layer and the image receiving layer. When the base sheet is released, the coupler layer 4 having the image formed thereto remains on the image receiving material. By this method, the coupler image is formed to plain paper or a plastic film simply, rapidly and certainly by one transfer process.



(54) REWRITING TYPE OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(11) 3-76684 (A) (43) 2.4.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-213029 (22) 21.8.1989

(71) HISANKABUTSU GLASS KENKYU KAIHATSU K.K.

(72) YASUSHI MIYAZONO(4)

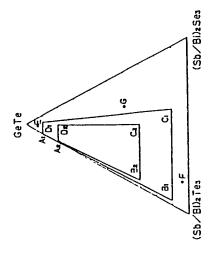
1000

(51) Int. Cl⁵. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To enhance recording preserving reliability by raising crystallization temp. by constituting the principal constituent elements of a recording film

of film elements of Ge, Sb, Bi, Te and Se.

CONSTITUTION: A part of the Te-element of a recording film consisting of four elements of Ge, Se, Bi and Te is substituted with an Se-element. When GeTe, (Sb/Bi)₂Te and (Sb/Bi)₂Se₃ are respectively shown by mol.%, the proper component ratio of the recording film is within a range surrounded by an A1point (90, 9.5, 0.5), a B₁-point (30, 68, 2), a C₁-point (30, 28, 42) and a D₁-point (90, 4, 6). By this method, crystallization temp, is raised without deteriorating high speed recording and high speed erasing capacity and the thermal stability (environmental temp. reliability) of a recording layer can be enhanced.



⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特 許 出 願 公 閉

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-76684

fint. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)4月2日

B 41 M 5/26 G 11 B 7/24

A 8120-5D 6715-2H

715-2H B 41 M 5/26

Х

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

砂発明の名称 書換え型光情報記録媒体

②特 願 平1-213029

20出 願 平1(1989)8月21日

勿発明者 宮園

泰

神奈川県小田原市曽比3220-1 サンハイッ202号

@発明者 御子柴

後明

神奈川県小田原市蓮正寺470-169 西山マンション101号

饱発明者 田尻

善親 進 神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤトル401号

烟発明者 渡 辺

AA DE

神奈川県小田原市早川 2 - 4 - 6 シャトル202号

@発明者 山下 (

俊 晴

東京都八王子市元八王子1丁目242-33

②出 願 人 非酸化物ガラス研究開 発株式会社

研究開 東京都港区新橋5丁目11番3号

砂代 理 人 弁理士 朝倉 正幸

_ _ _

1. 発明の名称

44 换 入 型 光 情 枢 配 绿 媒 体

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え型光情報記録媒体において、記録機の主要構成元素がGe。 S b . B i , T e および S e の 5 元素からなることを特徴とする書換え型光情報記録媒体。
 - 2. 記録膜の組成が、(GeTe)_X((Sb/Bi) z Te;)_y((Sb/Bi) z Se;)_Z 化学式で表わしたとき、第1図における各点の相成比(モル%)をX、Y、Zで表示すると、A、(90、 9.5、 0.5)、B;(10、87、3)、C;(10、36、54)および D;(90、 4、 6)の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項1記載の無義之型光情報記録媒体。
 - 3. 記録数の組成が、(GeTe) X ((Sb/Bi) z Te z) V ((Sb/Bi) z Se z) Z

- 化学式で表わしたとき第1 圏における各点の組成比(モル%)を X 、 Y 、 Z で 表示すると、 A 2 (80, 18, 1) 、 B 2 (30, 67, 3) 、 C 2 (30、35, 35) そして D 2 (80, 8, 12) の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項 1 記載の審換え型光情報記録媒体。
- 4. 曹換え型光情報記録媒体の主要脱構成が越板上に誘電体膜、記録膜、誘電体膜および金属膜を順次務層してなることを特徴とする請求項1,2または3記載の書換え型光情報記録媒体。
- 5. 密換え型光情報記録媒体の主要膜の誘電体膜に 2 n S、金函膜にAI、Cu, AuあるいはAo の中から少なくとも1種類の材料を用いたことを 特徴とする請求項4記載の書換え型光情報記録媒
- 6. 金額膜の膜原が15nmから220nm の範囲にあることを特徴とする請求項5配数の脅換え型光情報配録機体。
- 3. 発明の詳細な説明
- [産衆上の利用分野]

本発明は光学的に簡報の記録、再生及び消去を行なうことのできる、いわゆる書換え可能な光情報記録媒体に関するものであって、高速消去性能を劣化させることなく、記録保存信頼性を高めた記録決とそれにかかわる媒体構成を提供するものである。

[従来技術]

光照射、主にレーザ光の照射によって生じた物質の非晶質状態と結晶質状態の関の可逆的な構造変化(相変化)を積極的に情報の記録に利用した相変化型の機及可能な光情報記録媒体(以下、単に光媒体という)は、情報の高速処理能力に加えて記憶容量が大きく、将来の情報蓄積装置として関待されている。

この光媒体には情報処理の高速化が一段と厳しくなる中で、高速記録した情報をより高速で消去する性能が求められている。光媒体の高速記録及び高速消去性能は記録膜自体の性能のみによって定まるわけではなく、記録膜をとりまく、例えば保護費や光反射膜および基板、等の光媒体の構成

材料の熱的性質に強く影響を受ける。我々は、これまでGe,Sb,BiおよびTeの4元素を主要構成元素とする新規な配録膜材料に注目し、光媒体の媒体構成及びその構成材料を含め記録、消去性能について鋭意検討した結果、高速記録と同時に高速消去性能に優れたものであることを見出し、特許出顧(特願平1-145172)を行なっている。

[発明が解決しようとする課題]

光媒体への記録は通常、あらかじめ結晶で行品できた。 した記録ははした傾はを形成は晶ででは、 の記録はは固囲の温度が結晶。 の記録には固田の温度が結晶。 の記録には出来る限り、高速でここならでは、 が望まれている。 の記録には出来る限り、の特許は大くない。 が登まれている。 の記録をならびに高速低低くない。 なたしたのでは、といるでは、といるでは、といるでは、 のでは、といるでは、 のでは、このは、 のでは、 の

本発明は結晶化温度を高くして記録保存信頼性を向上させることのできる書換え型光情報記録媒

体を提供することを目的としている。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記問題点を解決するためになされた ものであって、次の手段を構することにより可能 なものとなる。すなわち、Ge.Se,Biぉょ **ぴTe膜の4元素からなる記録膜のTe元素の一** 都をSe元素によって置換することによって解決 をはかる。ここで、記録説の適正な成分比は第1 図の三角図に示すように、GeTe.(Sb/B i) 2 Te; および (Sb/Bi) 2 Se; をそ れぞれモル%で表わしたとき、A:点(90。 9.5, 0.5) , B; 点(30,68, 2) , C; 点(30,28, 42) をして D: 点(90, 4, 6) で囲まれた範囲 にある。この範囲では、記録など消去の高速性能 を有した環境温度信頼性の高い配録膜を用意する ことが可能である。さらに、Az点(80,19.1)、 B z 点 (30, 67, 3)、C z (30, 35, 35) そし て D z 点 (80. 8, 12) で 囲まれた範囲にあると 環境温度信頼性が高いばかりでなく、記録保存寿 命にも優れた記録説を用意することが可能である。 A:点とB:点の線上よりもSe元素の含有量が 少ない領域ではSe元素による結晶化温度の改善 効果があまり期待出来ない。GeTeの含有量が Bı点とC:点の線上よりも少なくなると結晶化 温度が落しく低下し、実用上好ましくない。Cı 点とD:点の線上よりも(Sb/Bl)2 Sei の満剰な領域では消去速度が遅くなるばかりか、 記録感度も低下するため適当でない。A点、D点 の線上よりもGeTeのの過剰な領域では結晶化 温度の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下 や撮返し記録、消去回数の悪化が生じるため適当 でない。なお、記録説のSbとBiの堕換比率を B I / (S b + B i) で表したとき、0 から100 %の間で任意の値に通宜定めることが可能である が、望ましくは置換比率は5%から70%の間に設 定することがよく、5%以下ではSe元素の含有 世によっては消去時間が長くなり、又70%以上で は記録・消去繰返し回飲が低下するため好ましく ない。本発明の光媒体の主要構成を基板上に誘電 休農、記録膜、課電体膜そして金鷹膜を順次機器

15 期平3-76684(3)

した構成とすることにより、高速記録ならびに高速消去性態を高める上で効果的である。誘電体質に2 n S . そして金属膜にA I . C U . A U あるいはA g の中から少なくとも 1 種類の材料を用いることが望ましい。金属膜の設度は15から220nBの範囲にあることが望ましく、15nm以下あるいは220nB 以上では記録感度ならびに消去速度の低下が若しく好ましいものではない。

[作用]

記録機の主要視成元素の1つであるTe元素の一部をSe元素で置換してなる本発明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能を劣化させることなく結晶化温度の向上がはかられ、従って、記録状態の熱的安定性(環境温度信頼性)を高めることが可能となる。

〔実施例〕

実施例1

本発明の光媒体は第2図に示すように透明経板 1上に誘電体膜2、記録膜3、誘電体膜4そして 金属膜5を順次機器した構成からなる、透明基板

より記録膜にレーザ光を集光、照射することにより調べた。 記録、消去特性の測定に先立って、レーザアニールあるいは真空無処理により記録膜に初期結晶化を施した。

記録感度は信号コントラストCを

$$C = \frac{1 c - 1 a}{1 c} \times 100 (\%)$$

I a: 記録状態の借号強度

IC:未記録状態の信号強度

と定義し、記録パルス幅を一定として、一定の信号コントラストの記録を行なうのに要する記録 レーザ出力を測定することで見積った。又、 構去時間は信号コントラストを一定とした記録を行ない、 消去レーザ出力を一定として、 消去信号出力が飽和するのに要する最小消去パルス幅として求めた。

本発明の記録膜の組成適正範囲を第1図に、 そして図中の各点について求めた結晶化温度 (T₀)、活性化エネルギー(△E)、頻度因子 (ν₀)、記録消去繰返し回数(N)、記録感度 および高速消去性能を表1にそれぞれ示す。 1 としては十分依やを施したガラス基板を用いた。第1、第2の誘電体膜2及び4にはZnSそもして金融膜5にはAleを用いた。配縁膜3はGe、Sb、Bi、T 及びSeの5元素を主要構成元素とした。第1、第2の誘電体膜2、4 および記録3の膜厚はそれぞれ100~110、190~210および39~41nmの範囲で適宜設定した。誘電体質、シン・スパッタ法により行なった。記録録のはシーゲットには複合ターゲットあるいは合金ターゲットを用いた。

記録機(幾厚40nm)の結晶化ピーク温度(以下、単に結晶化温度という)は示差走変熱量計を用いて想定し、結晶化温度の活性化エネルギーはキッシンジャープロットより算出した。 脱組成は光電子分光分析法により求めた。

静止状態における記録、消去特性は830nm の彼 長を有するレーザ光を光線として第3回に示す光 学系を用意し、開口数がおよそ0.52の対物レンズ を用いて第2回に示した構造の試料の透明基板例

				-	- 83.				
	*28	BARING (±1/%)			**		;	
₽	×	>	7	٦ (ح)	ΔE(eV)	(۱۵۰۱)	(E)	S. S	
Ā	88	6	-	1	2.4	1030	104	0	0
ē	2	8	÷	136	2.2	1028	10,	0	0
ت	2	æ	3	5	2.4	10%	10,	0	0
ō	8	-	ယ	161	2.3	10%	103	0	0
٧	8	6	_	ŧ	5.6	30.	10,	0	0
8	R	29	~	745	2.5	103	10 <u>,</u>	0	0
ర	ន	×	₹2	141	2.5	10,8	10 <u>,</u>	0	0
õ	\$	∞	2	₹	5.6	103	10°	0	0
W	왊	e	~	8	7.7	10,8	10,	×	0
u.	s	ĸ	2	120	2.3	10,	10,	0	0
ŋ	\$	22	\$	5	2.4	1078	10,	×	×
	-								

*(GeTe)x {(Sb/Bi)x Tex)y {(Sb/Bi)x Sex };

#X

時間平3-76684 (4)

また、非品質状態の活性化エネルギーがSe元素未含有の(GeTe)_X((Sb/Bi)zTeょ)_{1-X} 記録膜の場合2 eV程度であるのに対して、効果的に高められるため、記録保存寿命の長寿命化が期待出来る。ここで、記録膜中の

返し記録、消去回数の悪化が生じるため好ましくない(E点)。

次に、実用上好ましい特性を有するA 2 . B 2 . C 2 そしてD 2 で囲まれた傾域について説明する。各点の組成比(モル%)はA 2 点(80. 19. 1). B 2 点(30, 67, 3). C 2 点(30, 35. 35)そしてD 2 点(80. 8. 12)である。この領域では実用上の結晶化温度が高く記録状態の環境温度耐久性に優れており、加えてJhonson-Hehi-Avramiの式と反応速度を数の関係式と非晶質状態の活性化エネルギーを用いて特出した頻度因子が効果的によくなり、従って、記録保存寿命の優れた記録機を用意することが可能である。

この領域内の記録数特性の例として表 2 に記録 関のBIとSeの含有量を変えた場合の結晶化温 度ならびに活性化エネルギーの値を示す。結晶化 温度はおよそ 157 で以上の高い値を示し、環境温 度耐久性に優れたものである。一方、活性化エネ ルギーは組成によらず 2.7 eVという極めて高い 値を示し、そして頻度因子も 1 0 30から 1 0 32と

SbとBiの監換比率は0から100 %の間の任意 の値に適宜設定可能であるが、望ましくは5%か ら70%の範囲にあることがよい。 5%以下では記 経膜のSe元素の適当な含有量が僅かなものにな り、高速消去性能を低下させることなく結晶化温 皮を高めることが困難になる。一方、70%以上に なると、記録、消去繰返し回数が低下する傾向が 認められるため好ましくない。適正範囲外の粗成 を有する記録膜は次のようなものであった。A: 点とB、点の袋上よりもSe元素の含有量の少な い領域ではSe元素による結晶化温度の改善効果 「があまり期待出来す過当でない。 Ge Te の含有 歴がB i 点とC i 点の線上よりも少なくなると、 結晶化温度が著しく低下し、実用上好ましくない (F 点) 。 C : 点と D : 点の 線上よりも (S b / Bi) z Sei の過剰な領域では消去速度が遅く なるばかりか、記録感度も低下するため適当で ない(G点)。AI点とDI点の線上よりもGe Teの過剰な領域ではSe元素による結晶化温度 の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下や繰

高い値であった。Jhonson-Kehl-Avrami の式と反応速度定数の関係式にこれらの数値を当ていめる路線保存時命を類出、推定したところ50℃の高温環境下において記録状態が30年間にわたって90%以上保存されるものであって、記録保存時命のに優れた効果を有する記録膜であることがわかった。Az, Bz, Cz 及びDz で囲まれた領域では異な得られた。

	X	E	•	āG	14	及	U	禂	天	B)	1F	田	取	€	V	_	ቻ	#3	カ	٤	/<	
JL	ス	幅	の	飓	係	٤	L	τ	•	髙	速	絽	録	な	9	U	ĸ	窩	速	鹇	去	
性	能	が	本	発	明	Ø	Z	绿	膜	ĸ	お	61	τ	保	存	ð	ħ	ō	倴	子	を	
表	2	Ø	J	点	Ø	粗	成	を	例	ĸ	۲	ŋ	説	明	ţ	ð	•	Ħ	4	X	ĸ	
84	定	枯	果	ŧ	汞	ţ	•	曲	腺	I	٤	曲	樽	11	Ø	a	Ø	額	域	で	2	
録	動	作	が		₹	ı	τ	曲	粮	I	٤	曲	Ø	TV	Ø	捆	Ø	M	域	で	消	
去	動	Æ	ъ	fī	Ð	n	ō	•	ت	ت	で		梢	去	ĸ	際	ι	τ	12	经	時	
の	信	房	⊐	ン	۲	ラ	ス	۲	ŧ	3 0	%	-	定	٤	L	た	•	ت	Ø	配		
睽	Ħ	S	8	π	森	を	11	. 1	a t	%	٤	多	鱼	ĸ	倉	有	L	τ	h	ð	ĸ	
ð	か	か	Ð	5	Ť		バ	N	ス	幅	が	50	n s	ĸ	下	Œ	Ħ	h	τ	ŧ	充	
分	æ	Ð	,	綃	去	肋	Æ	が	घ	能	で	あ	ð	禄	子	춘	汞	ı	τ	۲,	ð	
Ø	性	m	戍	篦	朗	内	ĸ	あ	ð	他	ŋ	粗	戾	比	を	有	ţ	ō	認	鉄	膜	
ĸ	お	ç١	τ	ŧ	,	톄	傑	Ø	勃	果	が	E	め	5	n	た	•					

高速記録が可能であっても必要とするレーザ出力が高すぎては実用上問題となるが、本発明の記録を高感度で行なうことが可能なものであった。以下にその説明を行なう。第5回は表2のI点の組成を有する記録散を用い、パルス幅を60nsー定として信号コントラスト30%を得るのに要する記録レーザ出力と金属膜(A &)の膜

西建筑去 0000 記學學展 0000 <u>್ಪಿಲ್ಟ್</u> z (s ⁻¹) * (GeTe) 2 ((Sb/Bi) 2 (Te/Se) 3) 1 چ ΔE(eV) ව 159 151 151 *記錄解放(at%) Bi Se 묫 エーコェ

481

厚の関係を示したものである。 A st 酸の膜厚が 15 nmから 220nmの範囲にあると、 高速配録を効果 的に高感度で行なうことが可能であり、 50 nmから 160 nm の範囲にあるとより効果的である。 開様に、他の組成比の配録膜についても同様の効果が認められた。又、金属膜にA st に代ってA U、C U、そしてA g を用いた場合にもA st と同様の効果が 得られた。

高速消去性能は光媒体の構成材料の熱的性性では、 強く影響を受けるが、本発明の光媒体の構成ででは、 原によってお腹が材料の種化にでの膜に 効果のため、動物のでは、 の果的なのでは、 の果のでは、 を関いて、 ののでは、 のの 20 nmから180 nm の範囲を用いることがよい。適性 組成範囲(A: -B: -C: -D:)内では高速 摘去性能を有する他の組成比の記録膜においても、 およそ同様に効果が認められた。又、金属膜は前 述の記録性能と同様、A』以外にAu、Cuそし てAgを用いた場合にも同様の良好な効果が認め られた。

金銀膜にTiを用いた場合、記録、指去性能は 若しく低下し、高速記録及び高速消去を行うには 不適当なものであった。誘電体膜に2nSに代って、TazОsあるいはSiOzを用いた場合、 記録は2nSを用いたときに比べて大きく 低下し、例えば、記録時のパルス幅を40nsから 100ns の範囲に設定した場合、25mvのレーザ出力 においてさえ記録を行なうことは不可能及び高速 消去を行なうには不適当であった。

外径130mm かの直接アレグループを1主表面に 形成したガラス基板(HOYA開製N5基板)上に2n S、記録膜(表2のJ点の組成)、2n S、Aυ、

紫外粒硬化樹脂、接着剤そして保護板を順次種層 した光メモリーディスクを作成し、動特性の評価 を行った結果、本発明の光媒体は高速配録及び高 波消去性能に優れたものであることを確認した。 以下にその説明を行なう。動特性の概定に先立っ て、 紀録 膜に 初期 結晶化を施した。 線速度 22 m/s 、 キャリア周波数 THII2の下で、分解能パンド幅を 30KHz として求めたC/N の記録レーザ出力依存性 を第7図に示す。およそ19 mW以上の記録レーザ 出力でC/N は58dB以上の高い値を示し、本発明の 記録膜が高速記録性能に優れた特性を有するもの であった。さらにに、記録レーザ出力を21 BW、 消去パイアスレーザ出力を13 mW そしてキャリア 周 放 数 に 2 MH z と 5.33 HHz の 2 種 類 を 用 い て 、 単 一 ピームオーバーライト特性を国べたところ、消去 率が35dB以上となる良好なオーバーライト性能が 得られ、高速においても充分な消去性能が得られ るものであった。遊性相成範囲内の他の相成にお いても同様の良好な動特性が得られており、本発 明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能に優

れたものであった。

次に、記録状態の環境耐久性について説明する。用意した光メモリーディスクは前記の動特性の場合と同一である。検密度 11 m/s 、 記録レーザ出力 17 mW そしてキャリア周波数 5 HH z の条件下で記録を行ない、 85℃ 90 % R H の恒温恒温環境下に 30日間放置した結果、 C/N は初期の 57.5dBから 0.5dB程度の低下に止まるものであった。 適性組成範囲内の他の組成比の記録膜を用いた場合も、 同様の良好な結果が得られており、 本発明の記録 膜は記録状態の環境耐久性に優れた効果が認められた。比較例

なかった。

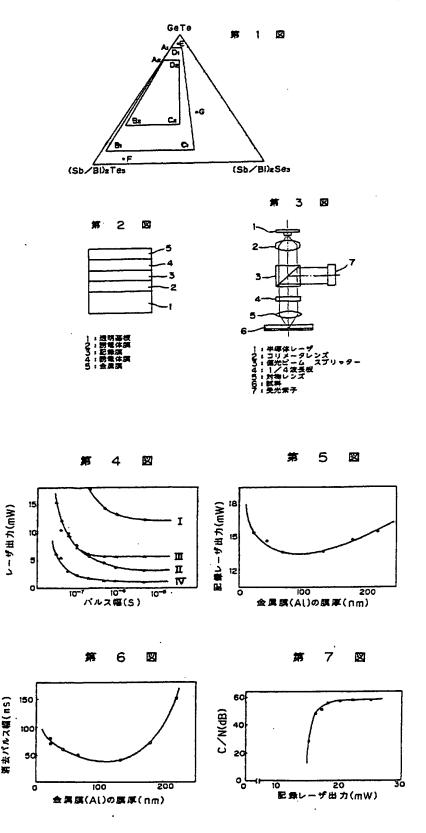
[発明の効果]

Ge、Sb、BiそしてTeの4元素を主要機成元素とする配録膜のTe元素の一部をSe元素で置換した本発明の記録説は高速記録及び高速消去性能を劣化させることなく、記録保存環境温度耐久性ならびに記録保存寿命をあめる効果が得られる。すなわち、高速情報処理が可能であって、しかも記録情報の保存信頼性に優れた光媒体を用意することとが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光媒体の記録膜の組成適性能 囲を示す組成図、第2図は本発明の実施例にかか わる光媒体の構成断面図、第3図は静止状態での 記録、消去特性の測定系、第4図はレーザ出力と パルス幅の関係として求めた記録及び消去動作領域、第5図は記録に要するレーザ出力と金属膜 (A8)膜厚依存性、第6図は消去に要するパル ス幅(消去時間)の金属膜(A8)膜厚依存性を して第7図はC/N の記録レーザ出力依存性を示す。 1 ···透明拯板、2 ,4 ···跳電体膜、3 ···配绿膜、5 ··· 配錄膜。

非酸化物ガラス研究開発株式会社 代理人 朝 含 正 幸



. . .

消去パルス幅(nS)